

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-203829

(43)公開日 平成6年(1994)7月22日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 M 4/02

C

4/48

10/40

A

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 8 頁)

(21)出願番号

特願平4-284836

(22)出願日

平成4年(1992)10月23日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 新田 芳明

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 原口 和典

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 小林 茂雄

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 粟野 重孝

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 正極の主活物質に $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 、負極に炭素材料を用いる非水電解液二次電池において、耐過放電特性に優れた電池を提供する。

【構成】 活物質材料が異なる2種の空間群

$\text{P}\bar{3}\text{m1}$ 、 $\text{R}\bar{3}\text{m}$

を持つ化学式 $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ で表されるものであって、式中 x 、 y のモル数は $0.01 \leq x \leq 0.4$ 、空間群が主として

$\text{P}\bar{3}\text{m1}$ の場合は $1.0 < y < 1.6$ 、空間群が $\text{R}\bar{3}\text{m}$

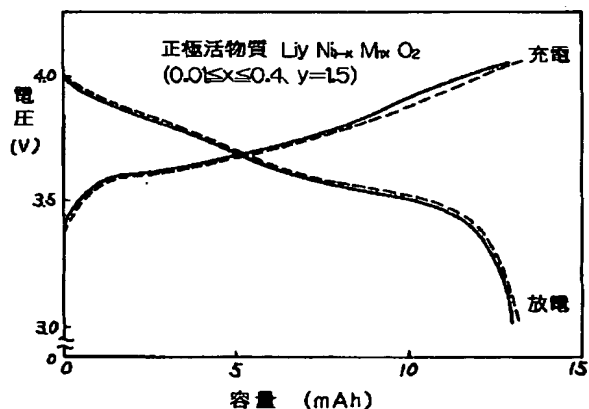
の場合は、 $0.4 \leq y \leq 1.0$ でリチウムのインターカレーションとデインターカレーションが可能な領域を有する結晶構造の正極と、リチウムのインターカレーションとデインターカレーションが可能な炭素材料からなる負極で構成する。多くの Li を蓄積し、電位的に3V以下の開回路電位を持つことができるので、過放電で正・負極の電位が等電位に達しても負極炭素材の酸化反応による劣化を未然に防ぐことができる。

—— 10サイクル目の充放電電圧特性

充放電条件
充放電 2mA定電流
充電終止電圧 4.1V
放電終止電圧 3.0V

—— 過放電を10サイクル目に行った後の充放電電圧特性

過放電条件
10サイクル目の放電後、
50Ωの定抵抗で0Vまで
放電し、そのまま10日間
放置



1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 活物質材料が異なる 2 種の空間群 P

【外 1】

 $\bar{3}$

m 1, R

【外 2】

 $\bar{3}$

m を持つ化学式 $Li_y Ni_{1-x} Mn_x O_2$ で表されるものであって、式中 x のモル数は $0.01 \leq x \leq 0.4$ 、y のモル数は空間群が主として P

【外 3】

 $\bar{3}$ m 1 の場合は $1.0 < y < 1.6$ 、空間群が R

【外 4】

 $\bar{3}$

m の場合は、 $0.4 \leq y \leq 1.0$ でリチウムのインターカレーションとデインターカレーションが可能な領域を有する結晶構造の正極と、リチウムのインターカレーションとデインターカレーションが可能な炭素材料からなる負極と非水電解液とを有する非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非水電解液二次電池に関し、特にリチウム複合酸化物を正極の活物質材料に用い、負極に炭素材料を用いた非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、オーディオ・ビデオ機器あるいはパソコンなどの電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として小形、軽量で高エネルギー密度を有する二次電池への要求が高い。このような点で非水系二次電池、特にリチウム二次電池は、とりわけ高電圧、高エネルギー密度を有する電池として期待が大きい。

【0003】上記の要望を満たす正極活物質材料としてリチウムをインターカレーション、デインターカレーションすることのできる層状化合物として、たとえば $Li_{1-x} Ni O_2$ (但し $0 \leq x < 1$ 、米国特許 4302518 号明細書)、 $Li_y Ni_{2-y} O_2$ (特開平 2-40861 号公報)、または $Li_y Ni_x Co_{1-x} O_2$ (但し $0 < x \leq 0.75$, $y \leq 1$ 、特開昭 63-299056 号公報) などのリチウムと遷移金属を主体とする複合酸化物(以下、リチウム複合酸化物と記す)が提案され、負極に炭素材料を用いた電池系が、高エネルギー密度をもったリチウム二次電池として注目を集めている。この電池系の特徴は、電池電圧が高い(たとえば $Li_{1-x} Ni O_2$ が Li に対して 4 V の高い電圧を有するため)ことと、正、負極ともに活物質のインターカレーション、デインターカレーションを利用しているところにある。特に、負極に金属 Li を用いていないので、デンドライト

2

状の Li の析出による短絡などが生じることなく安全性が高まり、急速充電も期待できるものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】一般に、この種の二次電池は基本的に高出力、高容量で長寿命であることが要望されている。最近の電子機器の高機能化にともない、機器を使用していない状態でもメモリーバックアップや他の制御回路のコントロールで電力を消費するものが増えてきた。すなわち、電池を機器に装着したまま放置すると電池は放電し続け、容量が尽きて電池電圧は最終的に 0 V に達することになる。したがって、電池は、このような放電(以下過放電と記す)を経験した後でも再び充電することによって回復できうるものでなければ実用性が乏しい。

【0005】しかし、 $Li_{1-x} Ni O_2$ からなる正極と、炭素材料からなる負極と、有機電解液からなる Li 二次電池を充放電した後、抵抗を接続して過放電すると、Li 参照電極基準での正、負極それぞれの単極電位挙動は図 10 に示ようになる。正、負極が等電位(電池電圧が 0 V)になった時点で正、負極とも Li に対して 3.2 V 近くの電位に達していることがわかる。正極は通常この電位域でも使われており問題はないと考えられるが、負極は通常 Li に対して 1 V 以下の電位で使われているので、過放電により負極がこのように極めて貴な酸化領域の電位に維持されると、酸化反応により炭素材料の結晶相が破壊され、再び充電しても元の容量に回復せず電池容量が少なくなる。

【0006】負極の電位と電池性能劣化の関係を定電位ステップ方式で調べたところ、Li に対して 3 V を越えると、負極の容量特性が著しく劣化することがわかった。

【0007】したがって、正、負極が等電位になった時点で、その電位をより卑な電位(3 V 以下)に維持することができれば、負極の酸化反応による過放電劣化が抑制できると考えられる。

【0008】そのためには、開回路電位が 3 V 以下でも安定した領域を持ち、かつ充放電反応に対応した電気化学的可逆性に富んだ正極材料が望まれる。

【0009】そこで、負極の電位を卑な電位のレベルに抑える手段として、特開平 2-265167 号公報で $Li_x Mo O_3$ などの既に Li を含み、かつ $Li_{1-x} Ni O_2$ より卑な放電電位を有する酸化物を正極に添加する手法が示されている。

【0010】この手法により、正極中に含まれる Li 源が増えることで、過放電劣化の抑制に多少の効果がみられた。しかし、これは添加した低電位添加物との混成電位で正極の平衡電位が若干下がったことによる因子の方が大きく、その効果も十分でなく 1 カ月以上も長期間放置すると、その劣化は無添加のものとはほとんど変わらない。

3

【0011】本発明は、このような課題を解決するもので、長期の過放電劣化を十分に抑制し、良好な充電回復性を持たせる非水電解液二次電池を提供することを目的とするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明の非水電解液二次電池は、活物質材料が異なる2種の空間群P

【0013】

【外5】

3

【0014】m1, R

【0015】

【外6】

3

【0016】mを持つ化学式 $Li_y Ni_{1-x} Mn_x O_2$ で表されるものであって、式中xのモル数は $0.01 \leq x \leq 0.4$ 、yのモル数は空間群が主としてP

【0017】

【外7】

3

【0018】m1の場合は、 $1.0 < y < 1.6$ 、空間群がR

【0019】

【外8】

3

【0020】mの場合は、 $0.4 \leq y \leq 1.0$ でリチウムのインターカレーションとデインターカレーションが可能な領域を有する結晶構造の正極と、リチウムのインターカレーションとデインターカレーションが可能な炭素材料からなる負極と、非水電解液とを有する構成とするものである。

【0021】

【作用】この構成により、正極活物質として放電状態である電池構成時に予め、より多くのLiを保持させた $Li_y Ni_{1-x} Mn_x O_2$ ($1.0 < y < 1.6$)を用いることにより、正極活物質は3V以下の低電位領域を有し、この正極活物質からLiをデインターカレートした充電状態 ($0.4 < y < 1.0$) では3V以上の高電位領域を有することにより、通常の充放電反応においても電気化学的な可逆性を有するとともに、過放電で正、負極が等電位になっても負極電位を負極の酸化反応による過放電劣化が起こらない3V以下の卑な電位に維持できることとなる。

【0022】

【実施例】以下、本発明の一実施例の非水電解液二次電池について図面を参照して説明する。

【0023】開回路電位が3V以下でも安定した領域を持ち、かつ充放電反応に対応した電気化学的可逆性に富んだ、電位決定因子が活物質中のLi量に起因する正極

4

材料から見出した、式 $Li_y Ni_{1-x} Mn_x O_2$ 系化合物のy値に対する開回路電位の結果を図2に、また電解液としてプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートとの等容積混合溶媒に過塩素酸リチウム1モル/リットルの割合で溶解した溶液中における充放電挙動（電流密度1mA/g・正極活物質）を図3に示す。

【0024】この物質は、電位が式中のy値で与えられ、 $0.4 \leq y < 1.6$ の範囲で電気化学的な可逆性を持ち、開回路電位が3V以下を示すy値 ($y > 1$) の領域を持つ。すなわち、電池構成時に予めより多くのLiを保持 ($1.0 < y < 1.6$) して3V以下の低電位領域を持ち合わせながら、しかも充電反応でLiをデインターカレート ($0.4 \leq y \leq 1.0$) して通常の充放電で使用しても電気化学的な可逆性が維持できる。

【0025】なお、このように3V付近で分かれる二つの電位領域を持つ結晶構造のうち、高電位領域は空間群R

【0026】

【外9】

20

3

【0027】mに、低電位領域は主として空間群P

【0028】

【外10】

3

【0029】m1と一部R

【0030】

【外11】

3

【0031】mの混合晶に属することが図4に示すX線回折図からわかっており、層状構造を有するこれらの両結晶相間で可逆性があるものと考えている。

【0032】これにより、過放電で正、負極が等電位になっても負極電位を卑な電位 (3V以下) に維持でき、負極の劣化問題が解決できる。

【0033】 $Li_y Ni_{1-x} Mn_x O_2$ ($0.01 \leq x \leq 0.4$, $0.4 \leq y \leq 1.0$) の合成に当たっては、たとえば主材料として $Li_2 O$, $LiNO_3$, $LiOH$, $Li_2 CO_3$ の群の中から選ばれた少なくとも一種のリチウム化合物と $Ni(OH)_2$, NiO , $NiCO_3$ の群の中から選ばれた少なくとも一種のニッケル化合物と MnO_2 を用い、x値は量論比、y値はyが示す1.1~1.3倍のLi原子モル数に相当するLi添加量を処方とし、焼成処理温度は700~900℃で空気もしくは酸素などの酸化雰囲気中で合成した。

【0034】これにより得られた正極活物質は、層状の結晶構造で格子定数はa。が2.83~2.88Å, 同じくc。が14.15~14.31Åとなり、空間群R

【0035】

【外12】

3

5

【0036】mに帰属することがわかる。また、同様に $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($0.01 \leq x \leq 0.4$, $1.0 < y < 1.6$) の合成は、上記の方法と同様であるが、y 値については、y が示す 1.3 倍の Li 原子モル数に相当する Li 添加量を加えて合成するか、または y 値が $0.4 \leq y \leq 1.0$ である活物質を電気化学的還元処理により Li を挿入することで得ることができる。

【0037】これにより得られた正極活物質は、層状の結晶構造で格子定数は主として、 a_0 が $3.09 \sim 3.11 \text{ \AA}$ 、 c_0 が $5.07 \sim 5.11 \text{ \AA}$ である空間群 P

【0038】

【外13】

3

【0039】m1に帰属するものと、一部 a_0 が $2.83 \sim 2.88 \text{ \AA}$ 、 c_0 が $14.15 \sim 14.31 \text{ \AA}$ である前記の空間群 R

【0040】

【外14】

3

【0041】mに帰属するものであることがわかった。 $x = 0.2$ の時、種々の y 値に対応する格子定数を図5に示す。この図から y が 1.0 までは R

【0042】

【外15】

3

【0043】m帰属の結晶構造が維持されるが、それ以降では P

【0044】

【外16】

3

【0045】m1とR

【0046】

【外17】

3

【0047】mが混合された結晶形態を持ち、yが増加するにつれて R

【0048】

【外18】

3

【0049】m帰属のピークは減少することがわかった。すなわち、y 値が 1.0 を境に R

【0050】

【外19】

3

【0051】m主体から P

【0052】

【外20】

3

【0053】m1主体へと変化することがわかった。正極活物質の最適組成値を選択するため、試料極の電位走

6

査を行ってカソード応答電流のピーク電流値を検討した。なお、試料電極の構成は、正極活物質とアセチレンブラックとふっ素樹脂系結着剤が重量比で 7 : 1.5 : 1.5 となるように混合した正極合剤を 8 cm^2 の電極に充填し、対極 Li、参照極を別の Li、電解液をエチレンカーボネートとプロピレンカーボネート 1 : 1 の混合溶媒 1 リットルに LiPF₆ を 1 モル溶解したものとし、走査速度 2 mV/s で $3.1 \text{ V} \sim 4.5 \text{ V}$ の範囲で行った。

【0054】y を 0.2, 0.4, 1.0, 1.6, 1.8 としたときの各 x 値に対応するカソード応答電流のピーク電流値を図6に示す。

【0055】図6からわかるように、 $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ の x 値が 0.01 から 0.4 で良好なピーク電流値が得られている。また、y 値は 1 の時に最も良好であるが、0.2, 1.8 ではピーク電流値が低下している。これらの結果から、x は 0.01 から 0.4 で、y は 0.4 から 1.6 の範囲で良好な特性が得られる。

【0056】以下、電池での評価について説明する。図1において正極1は、活物質に導電剤である炭素粉末を活物質に対して 5 重量%、結着剤であるポリ四ふっ化エチレン樹脂粉末を活物質に対して 7 重量% 混合し、これを正極ケース2の内側にスポット溶接で固定したチタンネット3上にプレス成型したものである。また、負極4は炭素材料（ここではピッチ系球状黒鉛を用いた）の粉末に結着剤であるポリアクリル酸系樹脂粉末を炭素材料に対して 5 重量% 混合したもので、封口板5の内側にスポット溶接で固定したステンレスネット6上にプレス成型したものである。そして、これら正・負極の間にポリプロピレン製セパレータ7を配置し、適量の電解液8を注入するとともにポリプロピレン製のガスカート9を介してケース2で封口板5を密封し、直径 20 mm 、高さ 1.6 mm の完成電池とした。なお、電解液は 1 モルの過塩素酸リチウムをプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートとの等容積混合溶媒 1 リットル中に溶かしたものをを用いた。

【0057】この電池は試作直後は放電状態にあり、充電から開始する。まず比較例の電池の正極活物質として、 $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ で $0.01 \leq x \leq 0.4$, $0.4 \leq y \leq 1.0$ を用いた電池について説明する。図9の破線で示した曲線は、 2 mA の定電流充放電を充電終止電圧を 4.1 V 、放電終了電圧 3.0 V に設定して行ったときの 10 サイクル目の充放電電圧特性である。

【0058】次に比較例の電池の過放電に伴う電池性能の劣化程度について検討した。過放電は上記条件で 10 サイクルの充放電を行った後、放電状態で電池を取り出し、これを 50Ω の定抵抗負荷で放電し、 0 V に達した後に抵抗を接続したままさらに 10 日間放置するというものである。この過放電を 10 サイクル目に経験させて再び充放電を行った結果、その充放電電圧特性は図9の実線で示すように容量が 20 % 近く低下し、さらに充放

7

電サイクルをくり返しても容量が低下したままであった。従って、この電池は過放電を経験することによって、容量特性が劣化するものであることがわかった。

【0059】次に本実施例の電池の正極活物質として $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($0.01 \leq x \leq 0.4$, $1.0 < y < 1.6$) を用いた電池について説明する。

【0060】 $y=1.5$ としたときの過放電後充放電電圧特性の結果を図7に示す。破線は図9の破線と同一のものである。実線は本実施例の空間群P

【0061】

【外21】

3

【0062】m1構造を有する正極活物質を用いた過放電後の充放電電圧曲線である。図7からわかるように、10サイクル目に過放電を経験した後も充放電特性が改善されており、さらに充放電サイクルをくり返しても容量劣化はおこらなかった。この結果の要因について図8を用いて説明する。図8で示したように、電池が過放電に至る直前から正・負極の単極電位挙動を観察すると、正・負両極が等電位に至ってもその電位がLi基準で2.4V付近に位置しており、3V以下の電位領域で平衡に達している。

【0063】これは、電池構成時に予めより多くのLiが蓄積でき、電位的に3V以下の開回路電位を持つことのできるP

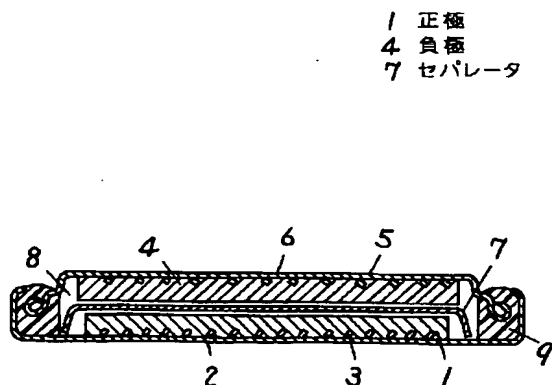
【0064】

【外22】

3

【0065】m1構造の正極活物質を用いたことによるもので、過放電で正・負極の電位が等電位に達しても負極炭素材の酸化反応による劣化を未然に防ぐことができたことによる。

【図1】



8

【0066】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明の非水電解液二次電池によれば、機器に装着されたままの電池が過放電されても、再び充電することによって性能が回復するので、実用上極めて有利で、かつ高容量の非水電解液二次電池を提供し得る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の非水電解液二次電池の縦断面図

10 【図2】同正極活物質 $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($0.01 \leq x \leq 0.4$) のLi基準における開回路電位を示すグラフ

【図3】同正極活物質 $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($0.01 \leq x \leq 0.4$) のLi基準における充放電挙動を示すグラフ

【図4】同正極活物質 $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($0.01 \leq x \leq 0.4$, $y=0.4, 1.6$) のX線回折図

【図5】同正極活物質 $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x=0.2$) の格子定数を示すグラフ

20 【図6】同正極活物質 $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($y=0.2, 0.4, 1.0, 1.6, 1.8$) のカソードピーク電流値を示すグラフ

【図7】同充放電電圧特性を示すグラフ

【図8】同正・負極の過放電時の電位挙動を示すグラフ

【図9】比較例の電池の充放電電圧特性を示すグラフ

【図10】従来の電池の正・負極の過放電時の電位挙動を示すグラフ

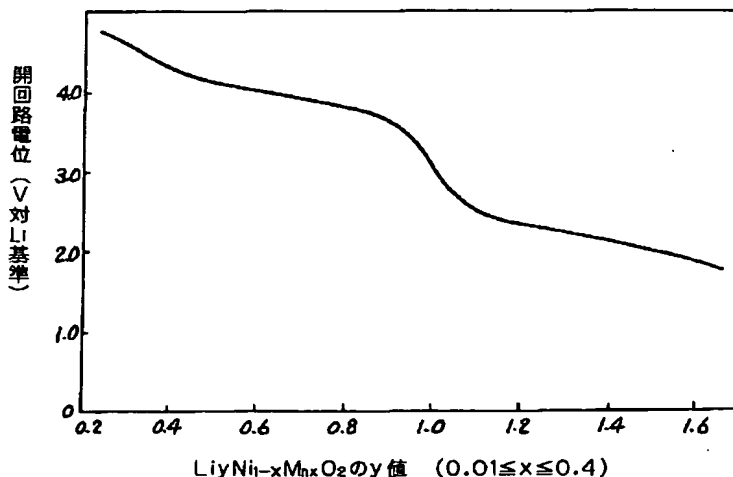
【符号の説明】

1 正極

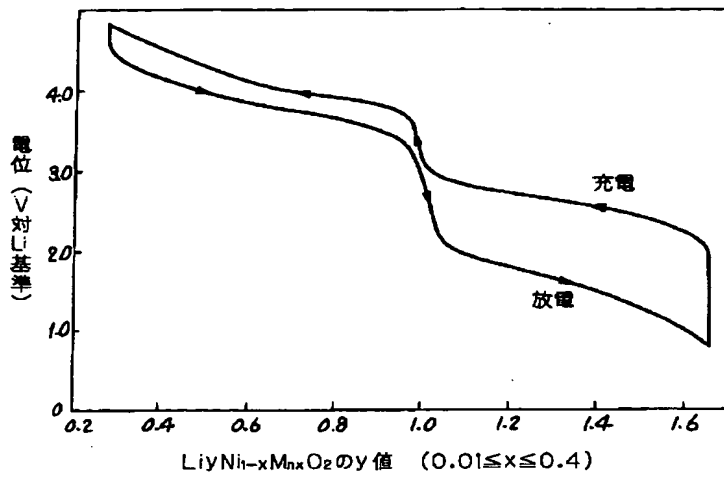
30 4 負極

7 セパレータ

【図2】



【図3】



【図5】

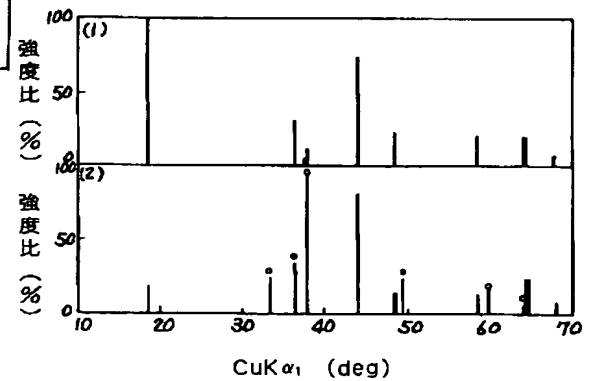
- (1) R $\bar{3}m$ 型結晶構造を有するもの
 (2) P $\bar{3}m1$ 型結晶構造を有するもの

【図4】

- (1) $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$
 $y=0.4$ ($0.01 \leq x \leq 0.4$)

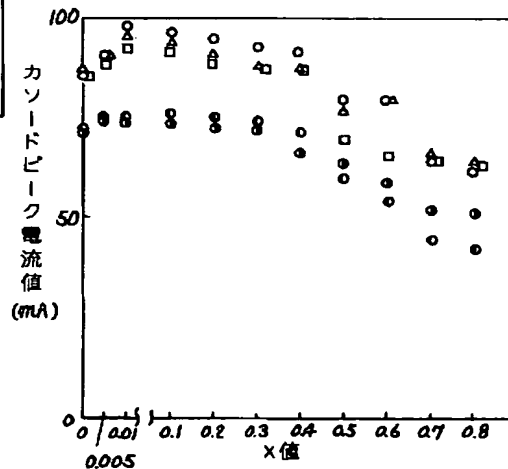
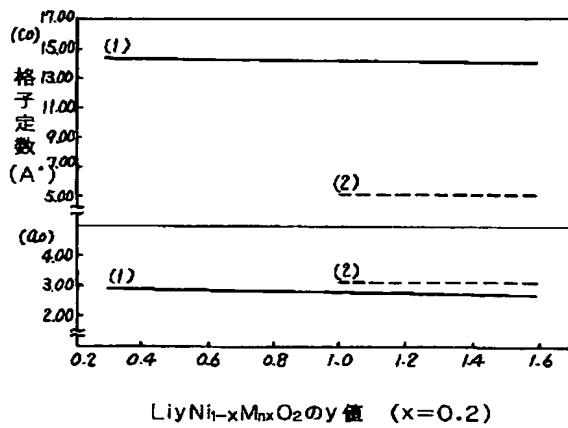
- (2) $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$
 $y=1.6$ ($0.01 \leq x \leq 0.4$)

○印は新しく生成したP $\bar{3}m1$ に
 相当するピークを示す

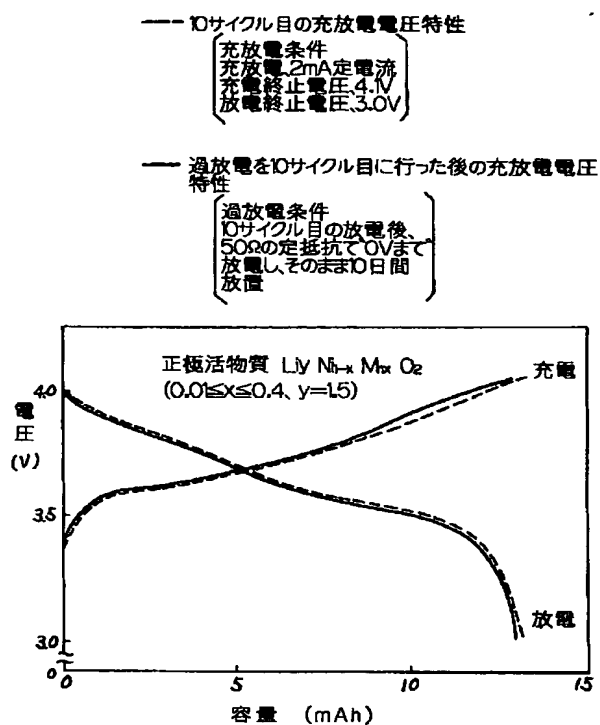


【図6】

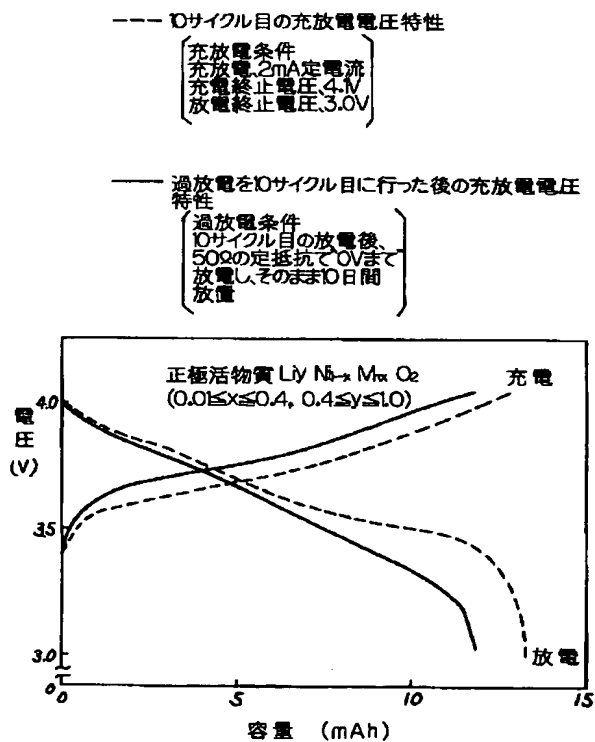
- $y=0.2$
 ▲ $y=0.4$
 ○ $y=1.0$
 □ $y=1.6$
 ● $y=1.8$
- } $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$



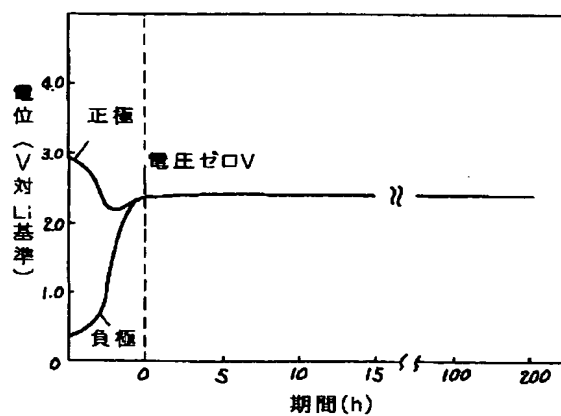
【図7】



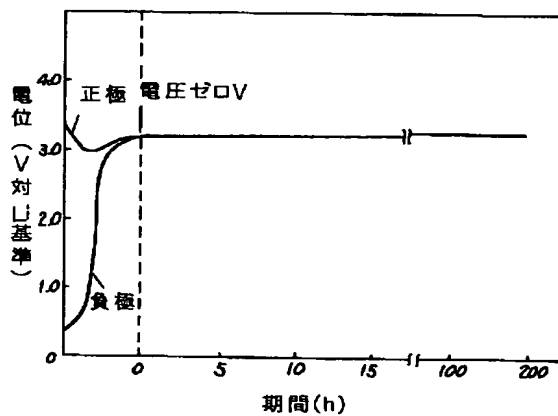
【図9】



【図8】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 岡村 一広
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内